Über die Reduktion von Pinen zu Pinan, Eigenschaften und chemisches Verhalten des letzteren.

Von der

Königl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD.
MATH.
BIBL.

Vorgelegt von

Eduard Schenk

Diplom-Ingenieur und geprüfter Lehramtskandidat aus Aschaffenburg.

Referent:	Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.	Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 1909.

1910.

Druck von August Lax in Hildesheim.

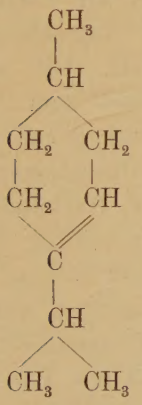
Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, vor allem dem Vorstand des organisch-chemischen Laboratoriums, Herrn Professor Dr. A. Lipp, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdigster Leitung diese Arbeit entstanden, für das mir bewiesene Entgegenkommen innigst zu danken.

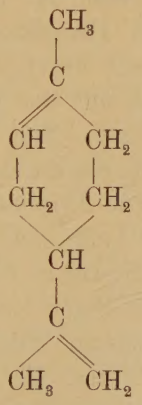
Es sei mir ferner gestattet, Herrn Prof. Dr. G. Rhode, der mir in liebenswürdigster Weise viele wertvolle Anregungen aus seinem reichen Wissen gegeben hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

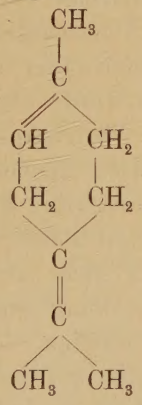
Nach Untersuchungen von Ladenburg[1]) und Bamberger[2]) ist Natrium und Äthylalkohol, bezw. Natrium und Amylalkohol ein besonders brauchbares Mittel, um Doppelbindungen in ringförmigen Verbindungen zu reduzieren. Dieselbe Methode hat vor einiger Zeit Semmler[3]) zur Reduktion ungesättigter cyklischer Verbindungen der Terpenreihe anzuwenden versucht. In diesen Fällen fand jedoch nur dann eine Reduktion statt, wenn, nach Thieles Bezeichnung, ein System benachbarter „konjugierter" Doppelbindungen vorliegt, während Verbindungen mit einzeln stehenden Doppelbindungen, die keinen Sauerstoff in α-Stellung enthalten, z. B.

Menthen



Limonen und Terpinolen



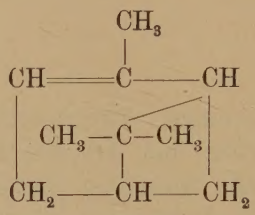


mit Natrium und Alkohol nicht zu reduzieren waren.

---

[1]) Ladenburg, Ber. 24, S. 1673; 27, S. 78 u. 1465; Ann. 247, S. 2.
[2]) Bamberger, Ber. 20, S. 2916 u. 3075; Ber. 22, S. 944.
[3]) Semmler, Ber. 34, S 3122—30; Ber. 36, S. 1033.

Nach den Erfahrungen Semmlers war es nun interessant, zu untersuchen, ob sich eventuell auch das Pinen, dem nach den gegenwärtigen Anschauungen die Konstitution[1])



zukommt, der Reduktion mit Natrium und Alkohol unzugänglich erweisen würde. Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. A. Lipp habe ich es daher unternommen, das Verhalten des Pinens in dieser Richtung zu studieren.

Das erforderliche Pinen wurde nach den Angaben von Brühl[2]) hergestellt.

Eine größere Menge französischen Terpentinöls von der hiesigen Firma Buchner und Sohn wurde im Wasserdampfstrome destilliert, und das Destillat zur Entfernung von Ameisensäure und Essigsäure mit Natronlauge im Scheidetrichter anhaltend durchgeschüttelt. Die Natronlauge wurde abgelassen und das Terpentinöl zum Zwecke einer Vortrocknung längere Zeit mit Stangennatron geschüttelt. Alsdann wurde das durch diese Operationen trübe und rostfarbig gewordene Terpentinöl am Rückflußkühler mit Natriumstücken so lange zum Sieden erhitzt, bis das Metall nicht mehr angegriffen wurde und hierauf unter Verwendung eines dreiteiligen Lebel-Henninger Aufsatzes über Natrium sehr langsam fraktioniert destilliert. Die Hauptmenge des Destillates, die bei 719 mm Barometerstand zwischen 152—155° (unc.) überging, bildete das Ausgangsmaterial.

---

[1]) Wagner, Ber. 27, S. 1651. Baeyer, Ber. 29, S. 13.
[2]) Brühl, Ber. 25, S. 145.

Reduktion von Pinen mittelst Natrium und Äthylalkohol.

1. Versuch: 20 gr Pinen wurden mit der 20fachen Menge absoluten Alkohols in einen mit Rückflußkühler versehenen Kolben gebracht und zu diesem Gemische in kleinen Portionen 20 gr (d. i. die 3fache theoretisch erforderliche Menge) gut gereinigte Natriumscheiben gegeben. Durch die Einwirkung von Natrium auf den Alkohol entsteht eine große Reaktionswärme, durch welche die Flüssigkeit allmählich ins Sieden gerät. Auf eine irgendwie erhebliche Aufnahme von Wasserstoff ließ die gleich von Anfang an äußerst lebhafte Wasserstoffentwicklung nicht schließen. Nachdem alles Natrium eingetragen war, wurde noch so lange auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, bis das Natrium ganz aufgebraucht war, worauf die dunkelrotbraune Reaktionsflüssigkeit mit viel Wasser versetzt wurde. Wegen der erwähnten dunklen Färbung konnte im Scheidetrichter die Grenze zwischen wässriger Lösung und Kohlenwasserstoff nicht erkannt werden, weshalb der Kohlenwasserstoff mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen mit frisch ausgeglühter Pottasche wurde der Äther abdestilliert und das rückständige Öl fraktioniert. Der Hauptteil ging hierbei indessen, wie bei Pinen, zwischen 152—155° (unk., Barometerstand 715 mm) über, und nur die letzten Tropfen destillierten zwischen 155° bis 165°. Trotz ihres hohen Siedepunktes erweisen sich dieselben aber dadurch als unverändertes Pinen, daß sie eine sofortige Entfärbung einer mit Natriumkarbonat versetzten Permanganatlösung bewirkten. Aus diesem Versuche geht also hervor, daß eine Reduktion von Pinen zu Pinan in einer irgendwie in Betracht kommenden Menge auf dem angegebenen Wege nicht stattfindet.

2. Versuch: Die Reduktion wurde nunmehr nach dem von Bamberger[1]) modifizierten Wischnegradski-Ladenburgschen Verfahren der Reduktion ungesättigter Verbindungen versucht.

[1]) Bamberger, Ber. 20, S. 2916.

In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben befanden sich 20 gr gut gereinigte Natriumscheiben. Durch den Kühler wurde ein Gemenge von 20 gr Pinen und der zehnfachen Menge absoluten Alkohols (200 gr) nach und nach zufließen lassen. Das Reaktionsgemisch wurde dabei so heiß, daß das Natrium schmolz. Die Wasserstoffentwicklung setzte gleich von Anfang an wieder äußerst lebhaft ein. — Da durch die aufgetretene Erhitzung das Natriumäthylat zum Teil verharzte und infolgedessen das Natrium teilweise der Reaktion entzogen wurde, erwärmte ich noch nach Zusatz von 100 gr absoluten Alkohols bis zur Lösung beider auf dem Wasserbade. Die Lösung, die, wie beim vorigen Versuche, rotbraun gefärbt war, wurde dann mit viel Wasser versetzt, der Kohlenwasserstoff mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung hierauf gut getrocknet und alsdann mit einem Lebel-Henninger Aufsatz destilliert. Nach dem Abtreiben des Äthers ging wieder bei 155° der weitaus größte Teil des Kolbeninhaltes als unverändertes Pinen über. Oberhalb dieser Temperatur — bis 165° — destillierten unter Zersetzung nur wenige braunrote Tropfen. Von einer Reduktion des Pinens zu Pinan konnte also auch bei diesem nach Bamberger modifizierten Verfahren nicht die Rede sein.

3. Versuch: Die Reduktion von Pinen zu Pinan mit Natrium und Äthylalkohol wurde nun mit der Abänderung wiederholt, daß ich das Natrium in kleinen Portionen nicht auf die kalte alkoholische Lösung des Kohlenwasserstoffs, sondern auf die kochende Lösung einwirken ließ.

Es wurden wieder 30 gr Pinen und 60 gr absoluter Alkohol auf dem Sandbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und 30 gr Natrium in Portionen zu je 5 gr rasch zugegeben. Bei dieser Art des Verfahrens ging die Entwicklung des Wasserstoffes noch intensiver vor sich, und die Reaktion erfolgte so lebhaft, daß der im Vorstoß und Kühler sich kondensierende Alkohol nur schwer zurückfließen konnte. Es wurde wieder solange unter weiterem

Alkoholzusatz erhitzt, bis die Gesamtmenge des Alkohols das 10fache des angewandten Natriums erreichte. Das Reaktionsprodukt wurde wieder in derselben Weise wie oben behandelt. Der Hauptanteil ging wie bei den früheren Versuchen zwischen 152—155° (unkorr.) als unverändertes Pinen über. Über 155° wurden auch diesmal nur einzelne Tropfen einer bräunlichroten Flüssigkeit erhalten.

Nachdem also auch diese Methode der Reduktion zu keinem positiven Resultate führte, wurde nun versucht, analog wie dies Bamberger[1]) in ähnlich liegenden Fällen getan hat, die Reduktion des Pinens durch Ersatz des Äthylalkohols durch den höher siedenden Amylalkohol zu erzielen.

4. Versuch: 20 gr Pinen und 200 gr Amylalkohol vom Siedepunkte 128—130° (unkorr.) wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler im Ölbade zum Sieden erhitzt, und in das Flüssigkeitsgemisch allmählich 20 gr Natrium in Portionen zu je 4—5 gr eingetragen. Nachdem alles Natrium gelöst war, wurden Amylalkohol, unverändertes Pinen und das eventuell entstandene Reduktionsprodukt durch Destillation im Wasserdampfstrome übergetrieben. Die amylalkoholische Lösung der Kohlenwasserstoffe wurde sodann vom Wasser abgehoben, mit frisch ausgeglühter Pottasche gut getrocknet und unter Anwendung eines dreiteiligen Aufsatzes zunächst der Amylalkohol abdestilliert. Die über 130° siedenden Anteile wurden einer besonderen Destillation (aus einem kleinen Kölbchen ohne Aufsatz) unterworfen und folgende drei Fraktionen aufgefangen:

1) von 130—140°,
2) von 140—165°,
3) von 165—200°.

Trotz der ganz erheblichen Siedepunktsunterschiede dieser drei Anteile, enthielten dieselben aber offenbar sämtlich

[1]) Bamberger, Ber. 20, S. 2916.

noch beträchtliche Mengen von Amylalkohol, da der Geruch nach demselben durchaus vorherrschte. Versuche, die einzelnen verhältnismäßig kleinen Fraktionen noch weiter zu zerlegen, führten zu keinem besseren Resultat.

Um nun mit Sicherheit feststellen zu können, ob bei den vorerwähnten Versuchen eine Reduktion auch selbst in ganz geringem Umfange stattgefunden habe, benützte ich das von Baeyer zur Prüfung auf ungesättigte Verbindungen angegebene und besonders geeignete Reagens, eine sodaalkalische Permanganatlösung.

Läßt man z. B. auf 5—6 Tropfen Pinan im Reagensrohr eine etwa 1 cm hohe Schicht einer einprozentischen mit etwas Sodalösung alkalisch gemachten Kaliumpermanganatlösung unter Schütteln einwirken, so beobachtet man selbst nach zwei Minuten keine Entfärbung des Permanganats und die Menge des Pinans hat keine sichtbare Abnahme erlitten. Gleiche Mengen Pinen sind sind dagegen nach zwei Minuten langem Schütteln durch die Oxydationswirkung des Permanganates unter sofortiger Entfärbung desselben vollständig zum Verschwinden gebracht. Die mit den oben erwähnten Fraktionen vom Siedepunkte 155—165° (unkorr.) ausgeführten Versuche zeigen nun das gleiche Verhalten wie Pinen. Ebenso verschwanden in kürzester Zeit durch Schütteln mit alkalischer Permanganatlösung die durch Behandeln von Pinen mit Amylalkohol und Natrium erhaltenen über 140° siedenden Fraktionen (vgl. oben). Wäre in allen diesen Produkten auch nur eine kleine Menge Pinan zugegen gewesen, so würde das Pinen wegoxydiert worden sein, und das Pinan hätte als Ölschicht über der Kaliumpermanganatlösung zurückbleiben müssen, was jedoch nicht der Fall war.

Aus diesen Versuchen geht mit Sicherheit hervor, daß mittelst Natrium und Äthylalkohol, bezw. Natrium und Amylalkohol eine Reduktion des Pinens zu Pinan nicht zu erzielen ist. Dadurch wird also die Annahme

Semmlers, daß Verbindungen der Terpenreihe mit nur einer doppelten Bindung, die keinen Sauerstoff in α-Stellung enthalten, mit Natrium und Alkohol nicht zu reduzieren sind, auch für Pinen bestätigt.

Da es mir durch die vorhergehenden Versuche unmöglich war, aus Pinen Pinan zu erhalten, mußte ich, da ein genaues Studium der Eigenschaften des letzteren sehr wünschenswert war, auf die seinerzeit von Sabatier und Senderens angegebene Methode der Reduktion des Pinens zu Pinan zurückkommen.

Bekanntlich gelang es diesen beiden Forschern[1]), zahlreiche ungesättigte, gasförmige und verdampfbare Verbindungen durch Überleiten ihrer mit reinem Wasserstoff gemengten Dämpfe über sehr fein verteiltes, auf etwa 180° C erhitztes Nickelpulver als Katalysator zu reduzieren. Unter anderen gesättigten Verbindungen erhielten sie auf diesem Wege auch aus Pinen, als die ersten das Pinan, $C_{10}H_{18}$, begnügten sich jedoch, da es ihnen hierbei hauptsächlich um einen neuerlichen Beweis der allgemeinen Brauchbarkeit ihrer Methode ankam, mit einer kurzen Beschreibung der Eigenschaften desselben:

«Le pinène (Térébenthène), au présence du nickel à 180°, fixe seulement H_2 et se change en un produit unique $C_{10}H_{18}$, inattaquable par le mélange nitrosulfurique; c'est un liquide l'odeur camphrée, qui bout à 166° (corr.); sa densité d_4^0 est 0,862. Il est identique au carbure obtenu autrefois par M. Berthelot par l'action de l'acide iodhydrique. Il se comporte, comme saturé, à la manière du chlorhydrate du pinène. Mais la présence de liaisons internes un peu fragiles s'y manifeste par un oxydation

[1]) Sabatier u. Senderens, C. r. 124; 1358;
„ 130; 250, 1559—61, 1761—64;
„ 131; 267—70, 187—190;
„ 132; 210—212, 566—568, 1254—57;
„ 133; 321—24.
[1]) Sabatier und Maihe, „ 138; 245—48.

assez facile; il brunit peu à peu au contact de l'air et s'oxyde assez vite à froid au contact d'acide azotique.[1])

Le corps (le pinane), qui bout à 165°, est très stable et résiste énergiquement aux oxydants, même au mélange sulfonitrique. Il fournit par l'action directe du chlore un dérivé monochloré unique $C_{10}H_{17}Cl$, l'odeur camphrée, qui bout à 205° sous 755 mm et un dérivé bichloré $C_{10}H_{16}Cl_2$, beaucoup moins stable et à peu près inattaqué par le sodium, le magnesium, ainsi que par l'anhydride acétique de sodium. L'action de la potasse alcoolique ou du chlorure de baryum anhydre à 300° en sépare un terpène distinct du pinène, dont l'étude est poursuivie».[2])

Darstellung von Pinan nach der Reduktionsmethode von Sabatier und Senderens.

Zur Darstellung des als Katalysator benötigten fein verteilten metallischen Nickels wurden einige Nickelwürfel, wie sie im Handel erhältlich sind, in verdünnter Salpetersäure gelöst, und die Nickelnitratlösung durch Filtration von der abgeschiedenen Kieselsäure und Kohle befreit. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft und durch schwaches Glühen das Nickelnitrat in Nickeloxydul umgewandelt. Dasselbe wurde dann in eine ungefähr 30 cm lange und 1,5 cm weite Röhre in einer etwa 1 cm dicken Lage aufgeschichtet und bei 280—290° durch Überleiten von Wasserstoff zu metallischem Nickel reduziert. Der Wasserstoff wurde zuerst durch eine Kaliumpermanganatlösung geleitet, wodurch Verunreinigungen, wie Kohlenwasserstoffe, Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff entfernt werden, hierauf wurde er durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet.

Die Reduktion des Pinens geschah, indem in der eben angegebenen Weise gereinigter Wasserstoff unter Hin-

[1]) Comptes rendus 132, S. 1256.
[2]) Referat, Bull. Soc. Chim. Paris 1906, Serie III, Bd. 35–36; 615.

durchleiten durch nahe bis zum Siedepunkte erhitztes Pinen, mit diesem beladen, und sodann durch die das reduzierende Nickel enthaltende Röhre geleitet wurde. Am Ende der Röhre war mittelst geraden Vorstoßes ein Kühler zur Abkühlung der Dämpfe angesetzt, der in eine Vorlage mündete. Mit Hilfe eines zu diesem Zwecke eigens hergestellten Luftbades erhitzte ich nun bei meinen ersten Versuchen nach den Angaben von Sabatier und Senderens auf 180°. Die dabei erzielten Ausbeuten an reinem Pinan — Sabatier und Senderens machen in ihren Arbeiten diesbezüglich überhaupt keine Angaben — waren jedoch im Vergleiche zu von den obigen bei der Reduktion anderer ungesättigten Verbindungen erzielten Ausbeuten derart ungünstig (ca. 26%), daß ich zunächst versuchte, durch eine Steigerung der Temperatur bessere Resultate zu erhalten. Tatsächlich zeigte sich, daß die Reduktion bei 220—230° in weit größerem Maßstabe vor sich geht, und es konnte nach dieser Modifikation der Methode bei allen weiteren Versuchen die Ausbeute durchweg um mehr als das Doppelte erhöht werden. Eine Übersicht über die erhaltenen Resultate ergibt folgende Tabelle:

80 gr Pinen	ergaben	43 gr Pinan	= 54,0% Ausbeute
80 „ „	bei zwei-	47 „ „	= 58,7% „
50 „ „	maligem	28 „ „	= 56,0% „
650 „ „	Überleiten	380 „ „	= 58,5% „

Die Messung der Temperatur erfolgte durch zwei an korrespondierenden Stellen des Ofens nahe an dessen beiden Enden eingesetzte Thermometer. Die Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes wurde so geregelt, daß alle 2—3 Sekunden ein Tropfen Kondensat in die Vorlage fiel. Ist der Wasserstoffstrom zu langsam oder ist das Pinen nicht nahe seinem Siedepunkte erhitzt, so erhält man kein Destillat. Bei einigen Versuchen wurde beobachtet, daß das fein verteilte metallische Nickel am Vorderende der Röhre auf eine kurze Strecke zu erglimmen anfing und daß sich dieses Erglimmen allmählich durch

die ganze Nickelschicht fortsetzte. Das Nickelpulver überzog sich dabei mit einer dünnen Schicht Kohlenstoff, der aber die Wirkung des Nickels als Katalysator nicht merklich beeinträchtigte.

An Stelle von fein verteiltem metallischem Nickel wurde in einem Falle mit Nickel imprägnierter Quarz angewendet, der erhalten werden kann, indem man das geglühte und abgeschreckte Mineral starke Nickelnitratlösung ansaugen läßt, glüht und im Wasserstoffstrome bei 280—290° reduziert. Die Vorteile des Nickelquarzes bestehen in einer gleichmäßigen, festgelagerten Ausfüllung der Röhre, einer großen Oberflächenwirkung und in einer verhältnismäßig sehr geringen Menge zu verwendenden Nickels. Auffallenderweise war jedoch die Ausbeute bei dem angestellten Versuche nicht ganz so gut wie bei Anwendung einer Nickelschicht und ergab bei ebenfalls zweimaligem Überleiten des Pinens nur 48% Pinan.

Um das gebildete Pinan von dem unverändert gebliebenen Pinen zu trennen, wurde das Rohprodukt zur vorläufigen Trennung zuerst einer langsamen Destillation unter Verwendung eines dreikugeligen Fraktionieraufsatzes von Lebel-Henninger unterworfen. Die bis 160° übergehende Fraktion wurde bei weiteren Reduktionen wieder mitverwendet. Der zwischen 160—165° übergehende, bei weitem größte Anteil wurde nochmals destilliert und der Vorlauf (bis 160°) wieder zur ersten Fraktion gegeben, während das zwischen 160—165° aufgefangene Hauptdestillat zur Gewinnung reinen Pinans diente. Es enthielt nur mehr geringe Mengen Pinen. Zu deren Entfernung wurde es mit kalter, verdünnter alkalischer Permanganatlösung solange durchgeschüttelt, bis auf Zusatz neuer oxydierender Lösung auch nach 5 Minuten langem Schütteln keine Entfärbung der Permanganatlösung mehr eintrat. Der Kohlenwasserstoff, Pinan, wurde hierauf zur Trennung vom Braunstein und den Oxydationsprodukten des Pinens einer Wasserdampfdestillation unterworfen,

vom Wasser abgehoben, mit frisch ausgeglühter Pottasche sehr gut getrocknet und hierauf nochmals mit dreikugeligem Aufsatz fraktioniert destilliert. Er ging nunmehr fast vollständig zwischen 162—164° bei 719 mm Barometerstand über; die kleinen bis 162° und über 164° destillierenden Fraktionen wurden wie die anderen Nebenfraktionen (vgl. oben) bei neuen Reduktionen von Pinen mitverwendet.

Eigenschaften des Pinans.

Pinan bildet eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von kampherartigem Geruch, deren Siedepunkt, wie schon erwähnt, bei einem Barometerstand von 719 mm bei 162—164° liegt. Seine empirische Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{18}$.

Die Analysen ergaben:

1) für 0,2421 gr angewandte Substanz 0,2878 gr H_2O und 0,7715 gr CO_2;

2) für 0,3446 gr angewandte Substanz 0,4077 gr H_2O und 1,0974 gr CO_2;

brechnet für $C_{10}H_{18}$:	C	H
	86,96%	13,04%
gefunden:	I.	II.
C:	86,91%	86,85%
H:	13,21%	13,15%.

Das spezifische Gewicht des Pinans wird von Sabatier und Senderens zu $D_4^0 = 0{,}862$ angegeben. Eine von mir bei gewöhnlicher Temperatur mit Hilfe des Sprengelschen Pyknometers ausgeführte Bestimmung ergab:

$$d_{18{,}2^0} = 0{,}8570 \text{ und } d_{20{,}5^0} = 0{,}8550;$$

zwei bei 0° ausgeführte Bestimmungen ergaben:

$$d_0 = 0{,}8689 \text{ und } d_0 = 0{,}8687;$$

oder auf Wasser von 4° C bezogen:

$$D_4^0 = 0{,}8555 \text{ und } D_4^0 = 0{,}8535.$$

Das Drehvermögen des Pinans wurde im 1 dm Rohr bei Natriumlicht mit Hilfe des Apparates von Pénombre (Halbschatten-Mitscherlich) bei 21° C bestimmt. Im einzelnen wurden folgende Ablesungen gemacht:

$\alpha_D = -14^0\ 32'$	$\alpha_D = -14^0\ 20'$	$\alpha_D = -14^0\ 22'$
„ „ $-14^0\ 53'$	„ „ $-14^0\ 35'$	„ „ $-14^0\ 57'$
„ „ $-14^0\ 32'$	„ „ $-14^0\ 42'$	„ „ $-14^0\ 57'$
„ „ $-14^0\ 35'$	„ „ $-14^0\ 32'$	„ „ $-14^0\ 37'$

Daraus ergibt sich als Mittel $\alpha_D^{21^0} = -14^0\ 38'$; mit der Korrektur des Apparates, die $+\ 0^0\ 26'$ beträgt, war demnach die Rotation des Pinans

$$\alpha_D^{21^0} = -15^0\ 4'.$$

Die spezifische Rotation (= spezifisches Drehungsvermögen) ergab sich zu

$$[\alpha]_D^{21^0} = -\frac{\alpha_D^{21^0}}{l \cdot d_{21}} = -17{,}62.$$

Die Molekularrotation (= molekulares Drehungsvermögen) demnach zu

$$[M]_D^{21^0} = \frac{[\alpha]_D^{21^0} \cdot M}{100} = -24{,}32.$$

Den Brechungsindex bestimmte ich mittelst des Refraktometers von Pulfrich. Der Brechungswinkel betrug bei 19° C [1]):

$\alpha = 43^0\ 11'$	$\alpha = 43^0\ 10'$
$\alpha = 43^0\ 10'$	$\alpha = 43^0\ 11'$

im Mittel: $\alpha = 43^0\ 10{,}5'$.

Der Brechungsindex des Pinans bei 19° C ist also

$$n_{19} = 1{,}46301;$$

hieraus berechnet sich die Refraktionskonstante (= spezifische Refraktion) zu

$$\frac{(n^2 - 1) \cdot 1}{(n^2 + 2) \cdot d_{19^0}} = 0{,}3218$$

[1]) Bei dem benützten Apparat.

und die Molekularrefraktion

$$\frac{(n^2 - 1)\cdot M}{(n^2 + 2)\cdot d_{19^\circ}} = 44{,}41.$$

Berechnet nach den von Conrady[1]) angegebenen Atomrefraktionen: $C_4^0 C_6' H_{18}$

$$\begin{aligned} 4 \cdot 2{,}592 &= 10{,}368 \\ 6 \cdot 2{,}501 &= 15{,}006 \\ 18 \cdot 1{,}051 &= 18{,}918 \\ \hline C_{10}H_{18} &= 44{,}292 = 44{,}29. \end{aligned}$$

(wonach bedeutet:

$C_4^0 = 4 \cdot 2{,}592 =$ vierfache Atomrefraktion eines einzeln stehenden Kohlenstoffatoms,

$C_6' = 6 \cdot 2{,}501 =$ sechsfache Atomrefraktion eines inmitten einer Kette stehenden Kohlenstoffatoms,

$H_{18} = 18 \cdot 1{,}051 =$ achtzehnfache Atomrefraktion des Wasserstoffs.)

Die Differenz aus der gefundenen und berechneten Molekularrefraktion beträgt 0,12, welche Zahl noch innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Eine Differenz von 1,707 hätte das Vorhandensein einer Doppelbindung angezeigt. Aus der Bestimmung der Molekularrefraktion geht demnach mit Sicherheit hervor, daß das Pinan im Gegensatze zu Pinen eine gesättigte Verbindung ist.

Im folgenden seien in tabellarischer Übersicht die physikalischen Konstanten des zur Reduktion von mir verwendeten Pinens und die des hieraus erhaltenen Pinans zusammengestellt:

---

[1]) Traube, Physikalisch-chemische Methoden, 1893, Seite 173 und 174.

	Pinen	Pinan	Sabatier und Senderens
Spez. Gewicht	$s_{20} = 0{,}8646$ $s_4^0 = 0{,}8631$	$s_{20\,5} = 0{,}8550$ $s_4^0 = 0{,}8535$	$s_4^0 = 0{,}8620$
Siedepunkt	153—154° (unkorr.)	162—164° (unkorr.)	166° (korr.)
Drehungsvermögen	b = 715 mm $\alpha_D^{20^0} = -30^0\ 20'$	b = 719 mm $\alpha_D^{21^0} = -15^0\ 4'$	
Spez. Rotation	$[\alpha]_D^{20^0} = -35{,}08$	$[\alpha]_D^{21^0} = -17{,}62$	
Molekularrotation	$[M]_D^{20^0} = -47{,}71$	$[M]_D^{21^0} = -24{,}32$	
Brechungswinkel [1])	$\alpha_{21} = 42^0\ 6'$	$\alpha_{19} = 43^0\ 10{,}5'$	
Brechungsindex	$n_{21} = 1{,}46939$	$n_{19} = 1{,}46301$	
Refraktionskonstante	0,3223	0,3218	
Molekularrefraktion	Gefunden: 43,83 Berechnet: 42,10	Gefunden: 44,41 Berechnet: 44,29	
Molekularvolumen	$Mol_{vol}^{20} = 157{,}3$	$Mol_{vol}^{20} = 162{,}6$	

Aus dieser Übersicht geht hervor, daß durch die Reduktion des Pinens nach der Methode von Sabatier und Senderens ein neuer Körper, das Pinan, entstanden ist, das infolge Aufnahme zweier Wasserstoffatome sich wesentlich von seinem Ausgangsprodukte, dem Pinen, unterscheidet. Auffallend ist in erster Linie die Erhöhung

[1]) Bei dem benützten Apparat.

des Siedepunktes von Pinan, der um etwa 10° C höher liegt als derjenige des Pinens. Da durch den Eintritt von Wasserstoff in eine Verbindung ihr Siedepunkt in der Regel erniedrigt wird, sucht Semmler[1]) den höheren Siedepunkt des Pinans durch die Annahme zu erklären, daß bei der hohen Temperatur während der Reduktion des Pinens eine konstitutionelle Änderung im Molekül eingetreten sei. Doch haben sich für die Annahme einer Umlagerung des Pinans, wie in dieser Arbeit bei der Oxydation dieses Körpers mit Salpetersäure dargelegt werden soll, keinerlei Beweise erbringen lassen.

Eine weitergehende Anlagerung von Wasserstoff an Pinen unter Aufspaltung des Vierringes, z. B. zu $C_{10}H_{20}$, hätte durch die Analyse, sowie durch die höhere Molekularrefraktion von 46,394 zum Ausdruck kommen müssen.

Auch das optische Drehvermögen des Pinens (—30° 20′) ist durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in das Molekül stark verändert worden und beträgt ebenso wie die spezifische Rotation nur mehr die Hälfte der früheren Rotation des Pinens.

Der Brechungswinkel des Pinans ist etwa um 1° größer als der des Pinens; demzufolge ist der Brechungsindex für Pinan kleiner als der des Pinens.

Aus der Bestimmung der Molekularrefraktionen der beiden Körper geht ebenfalls mit Sicherheit hervor, daß Pinen eine ungesättigte, Pinan dagegen eine gesättigte Verbindung ist. Die Differenz aus gefundener und berechneter Molekularrefraktion beträgt bei Pinen 1,73. Da die Atomrefraktion eines nur zweifach gebundenen Kohlenstoffatomes nach Landolt[2]) 1,707 beträgt, so ist durch die mit Hilfe der berechneten Molekularrefraktion erreichte Übereinstimmung der beiden Zahlen (1,707 und 1,730) das Vorhandensein einer einfachen Doppelbindung im Pinen mit Sicherheit bewiesen. Die analoge Differenz liegt da-

[1]) Semmler, Die ätherischen Öle, II., Seite 175.
[2]) Siehe Traube, Physikalisch-chemische Methoden, S. 174.

gegen bei Pinan noch innerhalb der Fehlergrenzen und beträgt nur 0,12, woraus unzweifelhaft hervorgeht, daß Pinan eine gesättigte Verbindung ist.

Schließlich möge noch auf den Unterschied zwischen den Molekularvolumen hingewiesen werden. Außerdem seien in obiger Tabelle auch noch die kurzen von Sabatier und Senderens ermittelten Konstanten für Pinan zum Vergleiche beigefügt.

Chemisches Verhalten des Pinans.

Verhalten gegen Oxydationsmittel.

Sabatier und Senderens[1]) geben an, daß Pinan bei längerem Stehen durch den Luftsauerstoff unter Oxydation braun wird. Diese Beobachtung kann ich nicht bestätigen. Eine kleine Menge Pinan, welche sich in einem größeren Kölbchen, das mit einem Korke nur lose verschlossen war, etwa zwei Jahre befand, war ganz und gar unverändert geblieben und zeigte während der ganzen Destillation einen unveränderten Siedepunkt. Ein unter den gleichen Umständen aufbewahrtes Pinen war nach dieser Zeit durch die Oxydationswirkung des Luftsauerstoffes schwach gelblich und trübe geworden und hatte eine ölige Beschaffenheit, sowie einen außerordentlich intensiven Geruch nach sehr altem Terpentinöl angenommen. Das spezifische Gewicht des Öles betrug $s_{20} = 0{,}9041$, während das frisch hergestellte Pinen das spezifische Gewicht $s_{20} = 0{,}8646$ hatte. Wie sehr sich das Pinen während dieser langen Zeit verändert hat, erkennt man am deutlichsten, wenn man es einer Destillation unterwirft. Während die Siedegrenzen des reinen Pinens innerhalb eines Grades (zwischen 153—154° bei 715 mm Barometerstand) liegen, wurden dieselben bei dem gealterten Pinen bei einem Barometerstand von 717 mm folgendermaßen gefunden:

[1]) Sabatier und Senderens, Comptes Rendus 132, S. 1254—57.

Temperaturintervalle	Prozente des destillierten Öles
140—150°	6%
150—155°	29%
155—160°	23%
160—165°	13%
165—170°	2%
170—175°	1%
175—180°	2%
180—185°	1%
185—190°	
190—195°	1%
195—200°	
200—205°	1%
205—210°	
Rückstand	21%
100 ccm Öl	100%

Der außerordentlich beträchtliche Rückstand von 21% des Öles ist wahrscheinlich nur ein Polymerisationsprodukt des Pinens und kein kolophoniumartiger Körper, da er bei der Storch-Morawskischen Reaktion keine Blauviolettfärbung gibt. Auch das optische Drehvermögen hat sich von $\alpha_D^{20} = -30^0\ 20'$ des reinen Pinens auf $\alpha_D^{20} = -23^0\ 0'$ vermindert.

Das Destillat war sehr trübe und stark sauer und schied nach kurzem Stehen 5—6 Tropfen Wasser ab. Die Säurezahl dieses Destillates wurde zu 3,69 gefunden.

5,6967 gr Öl verbrauchten 4,45 ccm $\frac{n}{10}$ KOH (1 ccm = 0,00472306 gr KOH). Daher $\frac{4 \cdot 45 \cdot 0{,}00472306 \cdot 1000}{5{,}6967} = 3{,}69$.

Nach einiger Zeit schieden sich aus dem Destillat prismatische durchsichtige Kryställchen aus, die isoliert wurden.

Da über die durch Autooxydation des Pinens entstehenden Produkte sehr wenig bekannt ist, wurden diese Kryställchen einem näheren Studium unterworfen.

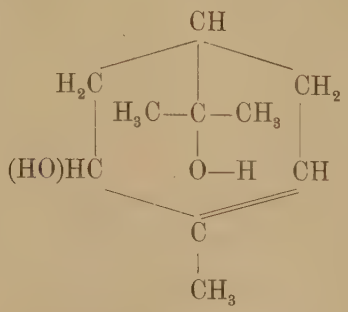
Die Krystalle sind in heißem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, in Äther dagegen etwas schwerer. Sie wurden zur Befreiung von noch anhaftendem Öl auf einem Tonteller mit Äther gewaschen. Ihr Schmelzpunkt beträgt dann 148—149°. Die wässerige Lösung reagiert nicht sauer, auch wird etwas Strontiumkarbonat durch einen Überschuß von wässeriger Lösung nicht aufgelöst. Anscheinend liegt also keine Säure vor.

Die Analysen ergaben:

1) für 0,1339 gr angewandte Substanz 0,1313 gr Wasser und 0,3434 gr Kohlensäure,
2) für 0,1108 gr angewandte Substanz 0,1125 gr Wasser und 0,2845 gr Kohlensäure.

		C	H	O
Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$:		70,59%	10,59%	18,82%
Gefunden:	I.	69,94%	10,89%	19,17%
	II.	70,03%	11,28%	18,69%

Setzt man nur einen Tropfen $\frac{n}{10}$ KOH zu einer etwa 0,05 gr dieser Substanz enthaltenden wässerigen Lösung, so tritt bei Zusatz von Phenolphtalein bleibende Rotfärbung auf. Die erhaltenen Kryställchen sind demnach keine Säure, sondern das von Sobrero[1]) und Armstrong[2]) schon genauer studierte Sobrerol oder Pinolhydrat,



[1]) Sobrero, A. 80 (1851), S. 107.
[2]) Armstrong, Chem. Ztg. 1890, S. 838.

für welches Armstrong[1]) den Schmelzpunkt zu 150° C bestimmte.

Oxydation des Pinans mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung.

Im Gegensatz zu späteren Angaben von Sabatier und Senderens[2]) ist es richtig, daß Pinan durch kräftige Oxydationsmittel in der Hitze verhältnismäßig leicht oxydiert wird, wenn es auch wegen Fehlens der Doppelbindung schwerer angreifbar erscheint, als Pinen. Immerhin ist es gegen verdünnte Oxydationsmittel in der Kälte ziemlich beständig, und es konnte auf Grund dieser Eigenschaft das unveränderte Pinen durch Schütteln mit kalter, verdünnter und mit Sodalösung alkalisch gemachter Permanganatlösung leicht und vollständig vom Pinan getrennt werden.

Während das Pinen nach den Untersuchungen von Baeyer[3]), sowie denen von Tiemann und Semmler[4]) durch verdünnte, alkalische Permanganatlösung schon unter 30° C leicht zu neutralen und sauren Oxydationsprodukten mit beständigen Vierringen sich oxydieren läßt, die einen Rückschluß auf die Konstitution des Pinens gestatten, gelingt die Oxydation des Pinans nur in der Siedehitze vollständig.

Es war nun von großem Interesse, die hierbei auftretenden Oxydationsprodukte genauer zu untersuchen. Enthält nämlich das Pinan noch den Vierring des Pinens, so läßt sich erwarten, daß es trotz Mangels eines Angriffspunktes durch verdünnte alkalische Permanganatlösung in ähnlicher Weise wie dieses oxydiert wird.

Zur Ausführung der Oxydation wurden in einer ½ l Flasche 10 gr Pinan mit etwa 300 ccm Wasser auf 80

[1]) Armstrong, Chem. Ztg. 1890, S. 838.
[2]) Sabatier und Senderens, Referat, Bull. Soc. Chim. Paris 1906, Serie III, Bd. 35/36, S. 615.
[3]) Baeyer, Ber. 29, S. 22.
[4]) Tiemann und Semmler, Ber. 28, S. 1344.

bis 90° erhitzt und nach Zugabe von 5 gr festem Kaliumpermanganat in der Schüttelmaschine tüchtig durchgeschüttelt. Nach jedesmaligem Entfärben der Lösung wurden immer neue Mengen von je 5 gr Kaliumpermanganat zugegeben, bis nach vier Stunden und nachdem im ganzen 30 gr Kaliumpermanganat verbraucht waren, die Oxydation des Pinans fast vollständig war. Die kleine Menge unverändertes Pinan wurde durch Destillation im Wasserdampfstrome entfernt und der Kolbeninhalt heiß filtriert. Nach mehrmaligem Auswaschen, resp. Aufkochen des Braunsteinschlammes wurde, nachdem die Filtrate vereinigt und abgedampft waren, eine Salzmasse erhalten, aus der durch Äther nichts extrahiert werden konnte. Bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur wässerigen Lösung der Salze bis zur schwach mineralsauren Reaktion (Prüfung mit Kongopapier), fand eine ziemlich bedeutende Kohlensäureentwicklung statt. (Trübung von Kalkwasser.) Die schwach saure Lösung der Salze, die nun die etwa bei der Oxydation des Pinans entstandenen organischen Säuren frei enthielt, wurde wiederum einer Destillation im Wasserdampfstrome unterworfen, um etwa vorhandene flüchtige Säuren zu isolieren. Das erhaltene sauer reagierende Destillat wurde mit verdünnter Sodalösung gerade neutralisiert und hierauf nahezu eingedampft. Bei Zusatz von heißer konzentrierter Silbernitratlösung krystallisierten nach einigem Stehen nadelige Kryställchen aus, die sich bei der Untersnchung als Silberacetat erwiesen.

0,0633 gr Substanz ergaben 0,0406 gr Ag = 64,14% Silber.
Berechnet für Silberacetat = 64,67% Silber.

Nach der Wasserdampfdestillation wurde der Kolbeninhalt mit Ammoniak zur Abstumpfung der freien Schwefelsäure neutralisiert und hierauf mit Essigsäure und Chlorcalcium in der Siedehitze versetzt, wodurch ein weißer krystallinischer Niederschlag ausfiel, dessen Menge 3 g betrug.

0,6484 gr des getrockneten Salzes ergaben
0,2834 gr CaO = 43,71 % CaO.
Berechnet für CaC_2O_4: 43,75 % CaO.

Ein Teil der durch Filtration vom Braunsteinschlamm und darauffolgendem Eindampfen erhaltenen Salzmasse wurde nach schwachem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen zur Trockne dreimal mit absolutem Alkohol heiß extrahiert, wodurch nach dem Verdunstenlassen des Alkohols eine kleine Menge (etwa 0,5 gr) schöner farbloser Kryställchen vom Schmelzpunkte 102° erhalten wurde, die sich durch die Analyse und den Schmelzpunkt als wasserhaltige Oxalsäure erwiesen.

1) 0,1632 gr Substanz ergaben 0,0736 gr Wasser und 0,1134 gr Kohlensäure,
2) 0,1434 gr Substanz ergaben 0,0631 gr Wasser und 0,0992 gr Kohlensäure.

		C	H	O
Berechnet für $C_2O_4H_2.2H_2O$:		19,05 %	4,76 %	76,19 %
Gefunden:	I.	18,95 %	5,01 %	76,04 %
	II.	18,86 %	4,89 %	76,25 %

Andere Säuren als Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure konnten nicht gefunden werden. Insbesondere wurden die bei der Oxydation des Pinens mit Kaliumpermanganat auftretenden neutralen und sauren Produkte selbst in den geringsten Mengen nicht erhalten. Durch die Oxydation mit Permanganat wurde das Molekül des Pinans vollständig zerstört, wobei nur die Endprodukte weitgehendster Oxydation erhalten wurden.

Oxydation des Pinans mit Salpetersäure.

Wie schon oben ausgeführt, entstehen aus Pinen durch Oxydation mit Kaliumpermanganat neutrale und saure Oxydationsprodukte. Die Oxydation des Pinens mit Salpetersäure führt dagegen zu solchen Oxydationsprodukten, die sich von der Pinolhydrat- (Sobrerol-) Reihe ableiten, wobei bei weitgehender Oxydation hauptsächlich

Terephtalsäure und Terebinsäure neben Terpenyl- und Toluylsäure gebildet werden.

Da bei der Oxydation des Pinans mit Kaliumpermanganat die Oxydation einen ganz anderen Verlauf nahm, wie die des Pinens, war es nun wünschenswert, auch das Verhalten des Pinans gegen Salpetersäure genauer zu studieren.

Oxydation des Pinans mit rauchender Salpetersäure unter Anwendung von Druck.

Zu 5 gr Pinan wurde die 3—4 fache Menge rauchender Salpetersäure gegeben, worauf nach kurzer Zeit eine äußerst heftige Oxydationswirkung eintrat. Der kleine Rest Pinan, der übrig blieb, wurde durch Zugabe von etwas neuer Salpetersäuremenge und Erhitzen im Bombenrohr vollständig oxydiert. In manchen Fällen setzten sich hierbei im Rohre kleine nadelige Kryställchen ab, die einen Schmelzpunkt von 102 ° hatten und daher wahrscheinlich aus Oxalsäure bestanden. Eine Analyse konnte wegen ihrer geringen Menge und da bei einigen neuen Versuchen die Krystalle nicht mehr erhalten wurden, nicht ausgeführt werden. Die Salpetersäure wurde abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und kleine Mengen von Harz abfiltriert. Durch Eindampfen dieser Lösung wurden neben einem dicken Syrup einige wenige tafelförmige Kryställchen vom Sm.-P. 134° erhalten, deren Analyse wegen ihrer zu geringen Menge ebenfalls nicht möglich war. Der dicke, stark saure Syrup, aus dem auch bei langem Stehen nichts mehr auskrystallisierte, wurde nun längere Zeit bei 100° im Trockenschranke getrocknet, wobei er in der Hitze dünn- und bei gewöhnlicher Temperatur sehr zähflüssig wurde. Eine Destillation gelang selbst im Vakuum nicht. Der Syrup, der in Alkohol und Äther leicht löslich ist, wurde mit Wasser aufgenommen, mit frisch gefälltem Calciumkarbonat gekocht und die wässerige Lösung vom Überschusse des Calcium-

karbonates abfiltriert. Das leicht lösliche Calciumsalz, das durch Alkohol als ein gelbes, amorphes Pulver gefällt wurde, war in keiner Weise zur Krystallisation zu bringen und gestattete auch nicht, zu einer krystallisierenden Säure zu gelangen. Eine mit demselben ausgeführte Calciumbestimmung ergab:

$$CaO = 34{,}42\%;$$

0,2144 gr angewandte Substanz ergaben 0,0738 gr CaO $= 34{,}42\%$ CaO.

In gleicher Weise hergestelltes Barium- und Strontiumsalz zeigten die gleichen ungünstigen Eigenschaften:

1) 0,2370 gr Bariumsalz ergaben 0,1733 gr $BaSO_4 =$ 48,01% BaO,
2) 0,2639 gr Bariumsalz ergaben 0,1931 gr $BaSO_4 =$ 48,05% BaO,
3) 0,2687 gr Strontiumsalz ergaben 0,1177 gr $SrSO_4 =$ 24,76% SrO.

Vergleicht man die für Calcium, Barium und Strontium gefundenen Werte miteinander, so sieht man, daß sich dieselben nicht entsprechen. Man darf daher daraus schließen, daß in dem durch Salpetersäure erhaltenen syrupösen Produkt ein Gemisch von Säuren vorliegt, deren Salze verschiedene Löslichkeit in Alkohol besitzen und aus ihren gemischt wässerigen Lösungen auch verschieden gefällt werden.

Oxydation des Pinans mit konzentrierter Salpetersäure ohne Anwendung von Druck.

In einem auf Wasserbadtemperatur erhitzten geräumigen Rundkolben mit eingeschliffenem langem Kühlrohr befanden sich 20 gr Pinan, zu denen in kleinen Portionen konzentrierte Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1,4 gegeben wurde, wobei anfänglich eine äußerst lebhafte Reaktion mit starker Stickoxydentwicklung einsetzte. Nachdem im ganzen 170 gr konzentrierte Salpetersäure zugegeben waren, wurde noch 8—10 Tage bis zur fast

vollendeten Oxydation des Pinans erhitzt, worauf unverändertes Pinan und ein Teil der Salpetersäure durch Destillation im Wasserdampfstrome entfernt wurden. Der Kolbeninhalt wurde hierauf zur Vertreibung der Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die ungelösten Bestandteile durch Filtration getrennt.

Dieselben wurden nach dem Trocknen mit Äther extrahiert, wobei vorhandenes Harz sich löste und ein weißes, amorphes Pulver zurückblieb. Dasselbe ist im Wasser, Alkohol, Äther und Benzol schwer, resp. unlöslich, schmilzt bei 270° noch nicht, sublimiert aber, ohne vorher zu schmelzen und ohne merklichen Rückstand zu hinterlassen, in glänzenden flachen Kryställchen. In heißer Sodalösung ist das weiße Pulver unter Kohlensäureentwicklung vollständig löslich und fällt nach Zugabe von verdünnter Salzsäure als amorpher, schneeweißer Körper wieder aus. Durch öftere Wiederholung dieser Operation konnte er gereinigt werden. Die Analyse ergab für

0,1929 gr angewandte Substanz 0,4138 gr Kohlensäure und 0,0724 gr Wasser.

Gefunden: C = 58,50% H = 4,17% O = 37,33%.

Es spricht also dieses Resultat für Terephtalsäure, welche erfordert:

C = 57,83% H = 3,62% O = 38,55%.

Ein Teil der erhaltenen Säure wurde mit in Wasser aufgeschlämmtem Strontiumkarbonat gekocht, um das für die Charakterisierung der Terephtalsäure am meisten geeignete Strontiumsalz zu erhalten. Dasselbe schied sich beim Einengen seiner heiß filtrierten Lösung als krystallwasserhaltiger, rosa gefärbter Körper ab:

0,3017 gr Strontiumsalz verloren nach zweistündigem Erhitzen auf 130° C

0,0667 gr Wasser = 22,11% (theoretisch: 22,26%).

0,1785 gr wasserfreies Salz ergaben
0,1057 gr Strontiumkarbonat.

Sr = 35,21%

Berechnet für $C_6H_4(COO)_2Sr$: Sr = 34,92%.

Die durch Filtration von den ungelösten Bestandteilen erhaltene wässerige Lösung wurde etwas eingeengt. Nach einiger Zeit krystallisierten drusig verwachsene, blättrige Kryställchen aus, die von anhaftendem Syrup auf einem Tonteller befreit und zwecks Reinigung noch einigemale aus Wasser umkrystallisiert wurden. Sie zeigten dann wie Terebinsäure einen Schmelzpunkt von 174°. Eine Analyse ergab für

0,1200 gr angewandte Substanz 0,2319 gr Kohlensäure und 0,0754 gr Wasser.

Gefunden: C = 52,70% H = 6,98% O = 40,32%.

Berechnet für $C_7H_{10}O_4$ (Terebinsäure):

C = 53,17% H = 6,33% O = 40,50%.

Ein durch Kochen dieser Substanz mit Silberkarbonat hergestelltes, ziemlich schwer lösliches Silbersalz ergab für

0,1253 gr Substanz 0,0519 gr Silber = 41,42% Ag.

Berechnet für $C_7H_9O_4Ag$: = 40,75% Ag.

Auch diese Analysenwerte beweisen demnach das Vorhandensein von Terebinsäure.

Der zurückbleibende Syrup erwies sich in allen seinen Eigenschaften als identisch mit dem bei der ersten Oxydation von Pinan mit konzentrierter Salpetersäure erhaltenen sauren syrupösen Produkt (vgl. S. 26 u. 27).

Auf eine nochmalige Darlegung der damit angestellten Untersuchung soll aus diesem Grunde verzichtet werden.

Oxydation von Pinan mit verdünnter Salpetersäure.

Zur Ausführung dieser Oxydation wurden in einem Rundkolben mit eingesetztem Kühlrohr 20 gr Pinan mit 180 gr verdünnter Salpetersäure (1 : 3) auf dem Wasser-

bade bis zur vollständigen Oxydation des Pinans erhitzt. Nach 10 Tagen war dies erreicht. Die Reaktionsprodukte wurden in genau der gleichen Weise wie beim vorigen Versuche isoliert. Es wurden wiederum Terephtalsäure, Terebinsäure und ein zähflüssiges, öliges Säuregemisch erhalten.

Gefunden für Terephtalsäure:

C = 58,31% H = 3,98% O = 37,71%.

Berechnet: C = 57,83% H = 3,62% O = 38,55%.

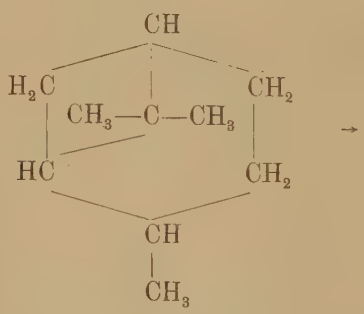
Gefunden für Terebinsäure:

C = 52,86% H = 6,69% O = 40,45%.

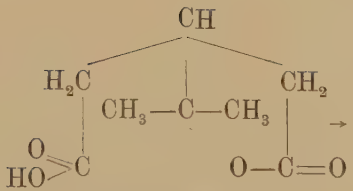
Berechnet: C = 53,17% H = 6,33% O = 40,50%.

Die Bildung von Terephtal- und Terebinsäure durch Oxydation des Pinans mit Salpetersäure beweist, daß demselben das gleiche bicyklische Kohlenstoffskelett zu Grunde liegt, wie dem Pinen. Seine Oxydation zu jenen Säuren wird durch folgende Formeln[1]) veranschaulicht:

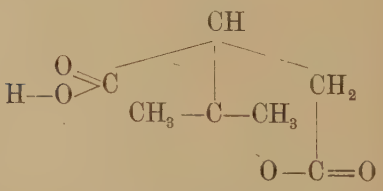
I.



Pinan.

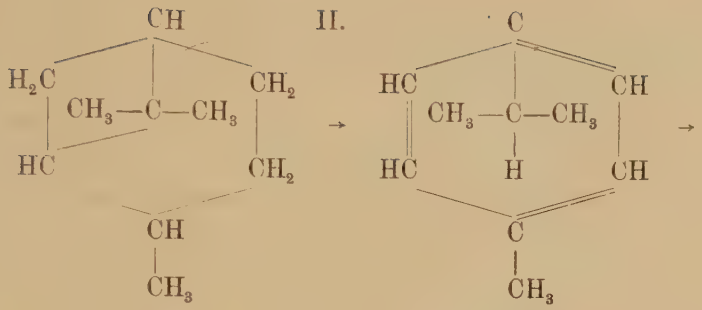


Terpenylsäure.

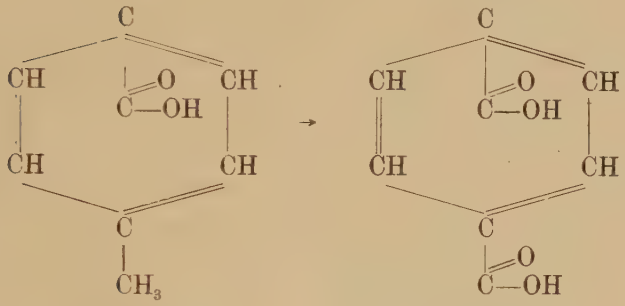


Terebinsäure.

[1]) Vgl. Semmler, Die ätherischen Öle, II., S. 231.



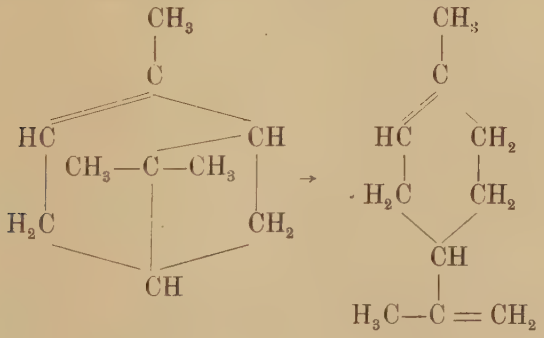
Pinan. Cymol.



Toluylsäure. Terephtalsäure.

Versuche zur Invertierung des Pinans mittelst Mineralsäuren.

Verbindungen der Terpenreihe lagern sich erfahrungsgemäß mit Säuren gerne um. Behandelt man z. B. Pinen mit verdünnter Schwefelsäure bei höherer Temperatur, so findet eine Umlagerung zu Dipenten statt.



Pinen. → Dipenten.

Um zu erkennen, in welcher Weise Pinan durch verdünnte Schwefelsäure verändert wird, wurden die folgenden Versuche angestellt:

1. Einwirkung verdünnter Schwefelsäure bei 80° C. 15 gr Pinan wurden mit 50 gr verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) drei Stunden lang in einem mit Rührwerk versehenen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt, wodurch der Kohlenwasserstoff sich zuerst gelblich, später rötlich färbte. Dann wurde das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf übergetrieben, getrocknet und destilliert.

Das zwischen 160—164° übergegangene farblose Destillat besaß Pinangeruch. Das Drehvermögen ergab $\alpha_D^{24,5^0} = -14^0\,54'$; der Brechungsindex war für $\alpha = 43^0\,40'$: $n = 1{,}46009$ bei 24,5° C. Hieraus geht hervor, daß bei dem angestellten Versuche Pinan nicht verändert worden war.

2. Ein mit 5 gr Pinan und 20 gr verdünnter Schwefelsäure (1:5) ausgeführter Versuch, wobei zwei Stunden lang im Rohre auf 180° C erhitzt wurde, ergab dasselbe negative Resultat. (Siedeintervall 162—165°, Brechungsindex $n_{20} = 1.45709$ für $\alpha_{20} = 44^0\,10'$).

3. Ein mit 5 gr Pinan und der dreifachen berechneten Menge Salzsäure (11 ccm konz. Salzsäure) ausgeführter Versuch blieb ebenso erfolglos; der Brechungswinkel wurde zu $\alpha_{19} = 43^0\,31'$ bestimmt, der Siedepunkt zu 160—164° C.

Aus den oben angeführten drei Versuchen ergibt sich demnach, daß das Pinan gegen Invertierung in andere Terpene höchst beständig ist, was wohl auf die gesättigte Natur desselben zurückführbar ist.

Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Läßt man konz. Schwefelsäure auf Pinan einwirken, so wird dasselbe unter Dunkelfärbung, besonders beim Erwärmen, vollständig zerstört.

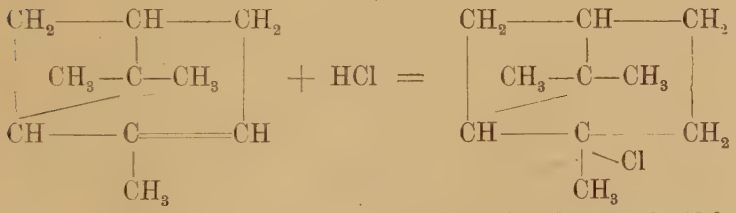
Bekanntlich geben die Terpene in Lösungen von Alkohol oder Eisessig, mit einigen Tropfen konzentrierter

Schwefelsäure versetzt, charakteristische Färbungen. So gibt eine Lösung von Pinen in Eisessig mit etwas konzentrierter Schwefelsäure eine reine Gelbfärbung, Pinan dagegen gibt unter den gleichen Bedingungen eine schöne Rosafärbung. Beide Farben wandeln sich nach einigem Stehen unter Verharzung der Kohlenwasserstoffe in ein unreines Rotbraun um.

Verhalten des Pinans zu Halogenwasserstoffsäuren.

Wie von Semmler in seinen zusammenfassenden Mitteilungen über das Pinen in dem von ihm herausgegebenen Handbuch über die ätherischen Ole dargelegt wird[1]), wirken Halogenwasserstoffsäuren nicht nur in der Weise auf Pinen ein, daß sie an die Doppelbindung desselben herantreten:

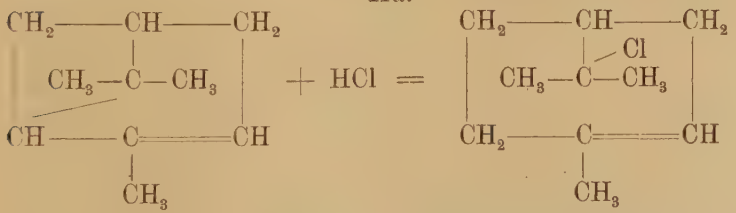
I.



Pinen. wahres Pinenhydrochlorid.[2])

sondern es kann auch der Vierring aufgespalten werden:

IIa.

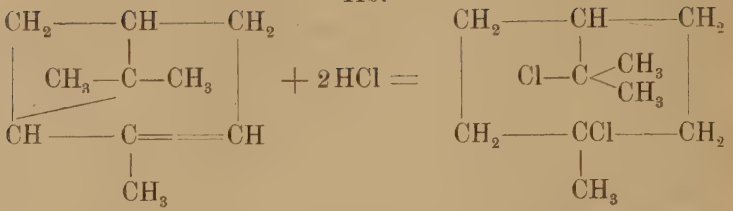


Pinen. Limonenmonochlorhydrat.[3])

und

[1]) Semmler, Die ätherischen Öle, Bd. II, S. 182—196.
[2]) „ „ „ „ „ „ 183.
[3]) „ „ „ „ „ „ 183.

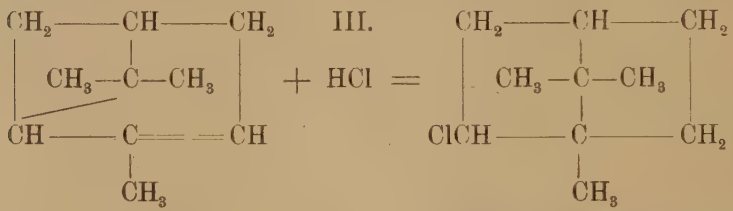
IIb.



Pinen. Limonendichlorhydrat.[1])

Unter gewissen Bedingungen — bei sorgfältigem Ausschluß von Wasser — kann es ferner unter Aufnahme von Halogenwasserstoff zur Ausbildung eines Fünfringes kommen:

III.



Pinen. „künstlicher Kampher".[2])

Dieses Verhalten läßt es möglich erscheinen, daß das Pinan, falls dasselbe noch den ursprünglichen Kern des Pinens enthält, unter dem Einfluß von Halogenwasserstoff in entsprechender Weise aufgespalten wird. Ich versuchte daher zunächst, wie sich Pinan zu rauchender **Bromwasserstoffsäure** verhält.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet eine Einwirkung von Bromwasserstoff auf Pinan nicht statt. Es wurde daher das Pinan (5 gr) mit Bromwasserstoffsäure (15 gr vom spez. Gewichte 1,52 bei 15°) etwa drei Stunden im Bombenrohr auf 160—170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung des Bromwasserstoffs sorgfältig mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen, mit geglühter Pottasche sehr gut getrocknet und destilliert. Bei der Destillation wurde das Auftreten von Brom-

[1]) Semmler, Die ätherischen Öle, Bd. II, S. 190.
[2]) „ „ „ „ „ „ 184—189.

wasserstoffdämpfen bemerkt. Der Siedepunkt des Produktes war aber genau der des Pinans. Das Destillat enthielt einen Bromgehalt von 0,92%:

0,2480 gr angewandte Substanz
ergaben 0,0054 gr AgBr = 0,92% Brom.

Berechnect für ein Produkt von der Formel $C_{10}H_{19}Br$ = 36,53% Brom.

Es hatte also nur eine spurweise Einwirkung des Bromwasserstoffs stattgefunden.

Bei einem zweiten Versuche, der unter Anwendung von stärkerer Bromwasserstoffsäure (s = 1,58 bei 0°), höherer Temperatur (200° C) und längerer Einwirkungsdauer (4 Stunden) angestellt wurde, ergaben sich 2,5% Brom:

0,2167 gr angewandte Substanz
ergaben 0,0131 gr AgBr = 2,5% Brom.

Auch in diesem Falle waren also bromhaltige Produkte nur in untergeordneter Weise erhalten worden. Das Auftreten von Bromwasserstoff schon bei 54—60° bei der Destillaltion unter stark vermindertem Drucke (10 mm) beweist, daß dieselben sehr zersetzlicher Natur sind. Eine Trennung derselben von dem unverändert gebliebenen Pinan war unter diesen Umständen untunlich.

Das Verhalten des Pinans steht hiernach in bemerkenswertem Gegensatz zu Pinen. Man muß daher annehmen, daß mit dem Eintritt des Wasserstoffs in das Pinen der Vierring fester geworden ist.

Verhalten des Pinans gegen Chlorwasserstoff.

Nachdem die Einwirkung wasserhaltiger Bromwasserstoffsäure auf Pinan ohne genügenden Erfolg geblieben war, wurde nun versucht, durch Einleiten von trockenem Halogenwasserstoff eine Reaktion des Pinans zu erzielen. Dieser Versuch wurde mit Salzsäuregas ausgeführt, da dieses am leichtesten zu beschaffen ist.

In einem mit Rückflußkühler versehenen Kölbchen, in das ein Gaszuleitungsrohr bis auf den Boden reichte, befanden sich 40 gr Pinan, welche auf Wasserbadtemperatur erhitzt wurden. Der Chlorwasserstoff wurde durch Eintropfenlassen von konzentrierter Schwefelsäure in rauchende Salzsäure hergestellt und durch ein eingeschaltetes Gefäß mit konz. Schwefelsäure getrocknet. Der Gasstrom konnte durch rascheres oder langsameres Eintropfenlassen der Schwefelsäure zur Salzsäure geregelt werden. Die Einwirkungsdauer betrug in einem Falle vier, in einem anderen zehn Stunden.

Das Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung der Salzsäure zunächst mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung und hierauf wieder mit Wasser gewaschen, dann im Scheidetrichter abgetrennt und mit geglühtem Natriumsulfat gut getrocknet. Der Hauptteil des Reaktionsproduktes (etwa $^2/_3$) ging wie Pinan bei 162—164° über; die Temperatur stieg alsdann konstant, bis bei 180—185° das Auftreten von Salzsäurenebeln beobachtet wurde, die von der Zersetzung des Kolbeninhaltes herrührten.

Es wurde nun das ganze Reaktionsprodukt einer nochmaligen Destillation im Vakuum unterworfen, wobei unter einem Drucke von 12 mm — reines Pinan besitzt bei diesem Drucke einen Siedepunkt von 48,5° — folgende drei Fraktionen ohne konstanten Siedepunkt aufgefangen wurden:

1. eine Hauptfraktion von 48,5—60° (etwa 25 gr).
2. eine Fraktion von 60—75° (etwa 8 gr),
3. eine solche von 75—85° (etwa 5 gr).

Die Fraktion 3 erwies sich als stärker chlorhaltig als die zweite Fraktion. Eine Analyse ergab für

0,2590 gr angewandte Substanz 0,1908 gr Chlorsilber = 18,03% Chlor.

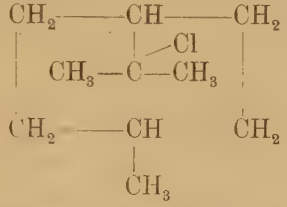
Die beiden Fraktionen von 60—75°, sowie von 75 bis 85° wurden nunmehr unter gleichem Drucke (12 mm)

noch zweimal sehr vorsichtig destilliert, wobei zwischen 80–85° (12 mm) ein etwas dickliches Öl aufgefangen wurde, dessen letzte Tropfen im Rohre des Fraktionskölbchens gelatinös erstarrten. Die Ausbeute betrug etwa 3 gr. Eine mit diesem Produkt vorgenommene Chlorbestimmung ergab für

0,1485 gr angewandte Substanz 0,1240 gr Chlorsilber = 20,44% Chlor.

Berechnet für $C_{10}H_{19}Cl$ = 20,11% Chlor.

Dem erhaltenen Chlorid kommt aller Wahrscheinlichkeit nach die folgende Konstitution zu:



Die Bildung eines Anlagerungsproduktes, sowie der Übergang des Tetroceansystems in das Pentoceansystem ist durch das Fehlen der doppelten Bindung im Pinan, sowie durch die Zusammensetzung der erhaltenen Verbindung ausgeschlossen.

Verhalten des Pinans gegen Jodwasserstoffsäure.

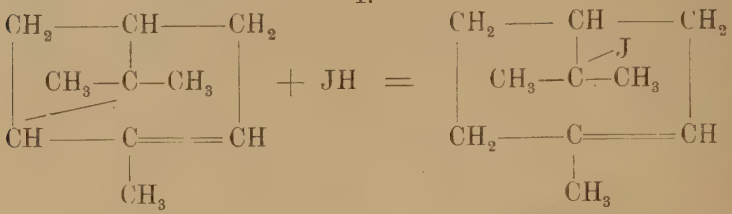
Da die Wirkung von Bromwasserstoffsäure auf Pinan nicht genügend kräftig war, so wurde nun das Verhalten von Jodwasserstoffsäure zu Pinan studiert, eines Mittels, das wegen seiner leichten Dissociation in vielen Fällen da noch zum Ziele führt, wo Bromwasserstoffsäure versagt.

Die Untersuchungen Berthelots[1]), sowie die von Bouchardat und Lafont[2]) haben ergeben, daß Jodwasserstoffsäure warscheinlich in der Weise auf Pinen einwirkt, daß unter Aufspaltung des Vierringes im Pinen

[1]) Berthelot, Journ. f. pr. Ch. 1869, S. 332.
[2]) Bouchardat und Lafont, Journ. f. pr. Ch. 1888, S. 905.

sich zuerst Jodwasserstoff anlagert, wobei Limonenmonojodhydrat gebildet wird:

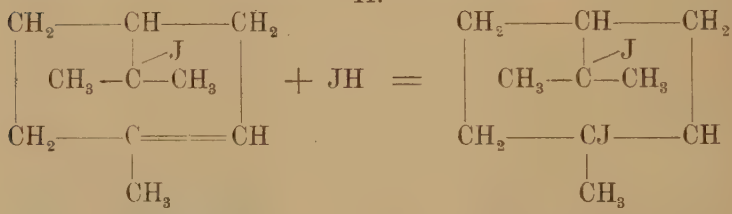
I.



Pinen. Limonenmonojodhydrat.

Bei weiterer Einwirkung von Jodwasserstoff wird das Limonenmonojodhydrat durch Anlagerung von JH an die Doppelbindung in Limonendijodhydrat übergeführt:

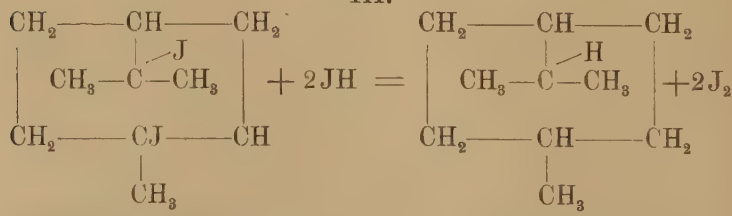
II.



Limonenmonojodhydrat. Limonendijodhydrat.

Dieses Limonendijodhydrat wird nun, besonders bei Anwendung von Druck, durch die Jodwasserstoffsäure zu Hexahydrocymol reduziert.

III.



Limonendijodhydrat. Hexahydrocymol.

Ähnlich der Methode von Wallach und Berkenheim[1]) wurden in 2 Bombenröhren je 5 gr Pinan mit

[1]) Wallach und Berkenheim, Ann. 268, S. 225.

1,5 gr rotem Phosphor und 20 gr rauchender Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,96 (hergestellt nach Zeisel und Fanto) $3^1/_2$ Stunden auf 200° erhitzt. Das Gesamtvolumen der Flüssigkeiten nahm dabei in jeder Röhre um etwa 2 ccm ab, offenbar infolge der beträchtlichen Bildung von Phosphoniumjodid. Das Reaktionsprodukt wurde gewaschen, getrocknet und destilliert, wobei im Destillate eine kleine Ausscheidung von Jod stattfand, das durch Schütteln mit etwas festem Natriumsulfit entfernt wurde.

Es wurden zwei Fraktionen gebildet:

Fraktion I vom Siedepunkte 153—158° (4 gr)
„ II „ „ 158—165° (6 gr).

Der zwischen 158—165° übergehende Anteil des Destillates besaß reinen Pinangeruch und ergab durch die Analyse dieselbe empirische Zusammensetzung wie Pinan:

0,2614 gr angewandte Substanz ergaben
0,3101 gr Wasser und 0,8327 gr Kohlensäure.

Berechnet für $C_{10}H_{18}$: C = 86,96% H = 13,04%
Gefunden: C = 86,88% H = 13,18%.

Der Brechungswinkel betrug $\alpha_{17} = 44^0\ 19'$, demnach $n_{17} = 1{,}45619$.

Der zwischen 153—158° übergehende Anteil des Destillates besaß reinen Petroleumgeruch. Der Brechungswinkel wurde zu $\alpha_{17} = 44^0\ 59'$ und $n_{17} = 1{,}45219$ bestimmt.

Einige Analysen ergaben für:

1) 0,2478 gr angewandte Substanz 0,7771 gr Kohlensäure und 0,3227 gr Wasser,
2) 0,3702 gr angewandte Substanz ergaben 1,1589 gr Kohlensäure und 0,4838 gr Wasser,
3) 0,2774 gr angewandte Substanz 0,8745 gr Kohlensäure und 0,3600 gr Wasser.

Gefunden:	C	H
I.	85,52%	14,35%
II.	85,39%	14,52%
III.	85,98%	14,42%.

Berechnet für Hexahydrocymol $C_{10}H_{20}$:
C = 85,71% H = 14,29%.

Der Versuch mit Jodwasserstoff hat demnach ergeben, daß unter Aufspaltung das Vierrings im Pinan und nachfolgender Reduktion das Hexahydrocymol gebildet wird, das von Wreden[1]) aus Naphtalin durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure hergestellt wurde und das er als eine Flüssigkeit vom Siedepunkte 153—158° mit einem Geruch nach Petroleumkohlenwasserstoffen beschreibt.

Einwirkung von Brom auf Pinan.

Während Pinen als ungesättigte Verbindung zwei Chlor- oder Bromatome addiert, können Chlor oder Brom auf Pinan nur substituierend einwirken. Sabatier und Senderens[2]) erhielten durch Behandeln des Pinans mit Chlor zwei Chloride. Das Monochlorid von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}Cl$ siedet bei einem Barometerstand von 755 mm bei 205° und besitzt kampherartigen Geruch. Das Dichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ ist dagegen eine ziemlich unbeständige Verbindung.

Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur unvollständig auf Pinan ein unter Bildung eines stechend riechenden bräunlichen Öles, dessen Geruch besonders die Schleimhaut des Auges stark angreift und zum Tränen reizt. 5 gr Pinan absorbieren unter Entwicklung von Bromwasserstoff 9 ccm einer 5%igen Bromlösung in Chloroform, was etwa einer Aufnahme von 9% Brom entspricht. In der Hitze ist die Einwirkung von Brom auf Pinan vollständig.

Es wurden 20 gr Pinan mit etwa 200 ccm Wasser in einem mit Rührwerk versehenen Rundkolben bei 80° nach und nach mit 30 gr Brom unter Zuhilfenahme eines Tropftrichters langsam versetzt, wobei reichlich Dämpfe von Bromwasserstoff auftraten, die durch das aufgesetzte

[1]) Wreden, Ann. 187, S. 164.
[2]) Sabatier und Senderens, Bull. Soc. Chim. 1906, Serie III, S. 615.

Kühlerrohr entweichen konnten. Das Ende der Reaktion kann man an dem Verschwinden des auf dem Wasser schwimmenden unveränderten Pinans erkennen, da das sich bildende Bromid spezifisch schwerer als Wasser ist und untersinkt. Nach vollständiger Bromierung wurde noch etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und die über dem Reaktionsprodukt befindliche wässerige Bromwasserstofflösung abgegossen, worauf das Öl zur Entfernung etwa noch unveränderten Pinans mit Wasserdampf ausgeblasen, mit Wasser und verdünnter Sodalösung und dann wiederum mit Wasser gewaschen wurde. Alsdann wurde das Bromid mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und die letzte Spur von Feuchtigkeit durch längeres Stehenlassen im Exsikkator über konz. Schwefelsäure und gebranntem Kalk entfernt. Die Ausbeute betrug 41 gr = 97% der Theorie. Versuche, das Öl zu destillieren, gelangen wegen seiner leichten Zersetzlichkeit in der Hitze, selbst im Vakuum nicht. Das Bromprodukt wurde deshalb im undestillierten Zustande analysiert.

0,2017 gr angewandtes Bromid ergaben 0,2673 gr AgBr = 56,39% Brom.

0,1892 gr angew. Bromid neuer Darstellung ergaben 0,2264 gr AgBr = 50,92% Brom.

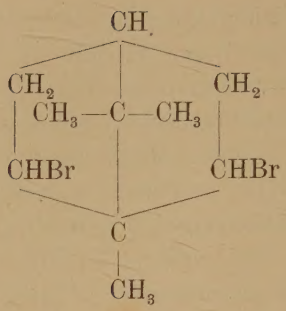
0,1620 gr angew. Bromid ergaben 0,1923 gr AgBr = 50,51% Brom.

Berechnet für $C_{10}H_{16}Br_2$: 54,05% Brom.

Aus der Analyse ist ersichtlich, daß die Bromierung über die Bildung eines Monobromproduktes hinausgegangen ist und im wesentlichen wohl ein Dibrompinan entstanden ist.

Die Untersuchungen Wallachs[1]) haben ergeben, daß durch die Bromierung von Pinen in einer ganz trockenen Lösung von Tetrachlorkohlenstoff ein Pinendibromid entsteht, für welches die Formel

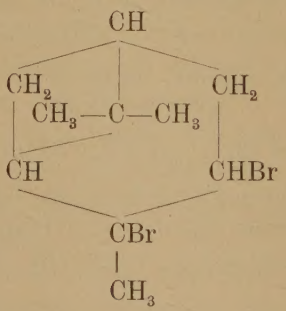
[1]) Wallach, Ann. 264, S. 1.



wahrscheinlich ist.

Dieses Bromid bildet sechsseitige Krystalle vom Schmelzpunkte 169—170°, die, ohne vorher zu schmelzen, leicht sublimieren. In Alkohol ist das erhaltene Produkt schwer, in Äther dagegen ziemlich leicht löslich.

Flawitzky[1]) erhielt bei der Bromierung von Pinen in Eisessiglösung ein Pinendibromid mit ganz anderen Eigenschaften. Dasselbe krystallisiert bei —30° noch nicht, $d^0/_4 = 1{,}5943$; $\alpha = +30{,}5^0$, $n = 1{,}54750$; Molekularrefraktion: 98,58, berechnet für $C_{10}H_{16}Br_2$: 98,74.[2]) Da dieses Bromid optisch aktiv ist, so ist es wahrscheinlich, daß das wahre Pinendibromid vorliegt:



[1]) Flawitzky, Ch. C. Bl. 1889, II. 986.
Derselbe, Journ. f. prakt. Ch. II. 45, S. 119.

[2]) Berechnet aus den alten von der Formel von Dale und Gladstone $\frac{n-1}{d} = k$ abgeleiteten Refraktionsäquivalenten. Vgl. Brühl, Ann. 235, S. 24.

Das nach obiger Darstellungsweise aus Pinan erhaltene Bromsubstitutionsprodukt stellt ein schweres, dickflüssiges Öl von rötlichbrauner Farbe dar; dasselbe ist in Alkohol schwer, in Benzol und Äther dagegen äußerst leicht löslich. Das spez. Gewicht betrug $s_{20} = 1{,}5350$. Der Brechungswinkel wurde zu $\alpha_{21} = 27^0\ 49'$ gefunden, worauf der Brechungsindex $n_{21} = 1{,}54623$ sich ableitet. Hieraus ergibt sich eine Molekularrefraktion M.R = 61,08, berechnet für $C_{10}H_{16}Br_2$: M.R = 60,32. Das optische Drehvermögen ist für das unverdünnte Bromid nicht bestimmbar wegen zu großer Absorption der gelben Natriumlichtstrahlen. Eine 10%ige Lösung desselben in Benzol ergab keine merkliche Drehung der Polarisationsebene. Erst eine 50%ige Lösung besaß ein Drehvermögen von $\alpha_D^{19} = -0^0\ 42'$, berechnet für unverdünntes Bromid $\alpha_D^{19} = -1^0\ 24'$.

Aus der Bestimmung der physikalischen Konstanten folgt, daß dem Bromprodukt die von Wallach für das Pinendibromid aufgestellte Konstitutionsformel (vgl. o.) sicherlich nicht zukommt. Mehr Wahrscheinlichkeit besitzt dagegen die Annahme, daß das Dibrompinan mit dem Pinendibromid von Flawitzky identisch ist, da es mit diesem große Übereinstimmung zeigt. Eine sichere Identifizierung würde es vor allem notwendig machen, nachzuweisen, daß das Dibrompinan ein wirklich einheitlicher Körper ist. Die bisher ermittelten Tatsachen reichen hierzu nicht aus.

Verhalten des Dibrompinans gegen Natriummethylat.

20 gr Dibrompinan wurden mit einer Auflösung von 10 gr Natrium in 200 gr Methylalkohol drei Stunden am Rückflußkühler erhitzt, wobei sich am Boden des Gefäßes nach und nach Bromnatrium abschied. Alsdann wurde die methylalkoholische Lösung des Reaktionsproduktes vom Niederschlage heiß abfiltriert und dieser einmal mit heißem Methylalkohol ausgewaschen. Im Filtrat wurde

hierauf der überschüssige Methylalkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und nun mit Äther mehrere Male gut ausgeschüttelt. Zur Entfernung des in die ätherische Lösung gegangenen Methylalkohols wurde diese einige Male mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat der Äther durch Erhitzen abgetrieben. Das als Rückstand verbleibende rötlichbraune Öl, wovon 15 gr erhalten wurden, riecht angenehm ätherisch.

Die bei der Reaktion abgeschiedene Salzmenge (7 gr) wurde in wenig Wasser gelöst. Nach einiger Zeit hatten sich aus dieser Lösung würfelförmige Kryställchen ausgeschieden, die sich als Bromnatrium erwiesen.

Versuche, das Öl zu destillieren, gelangen wegen seiner leichten Zersetzlichkeit selbst im Vakuum nicht. Das Öl wurde nun zur Trennung der durch die Überhitzung entstandenen Zersetzungsprodukte einer Destillation im Wasserdampfstrome unterworfen, wobei der unzersetzte Anteil als schweres Öl überging; dasselbe wurde vom Wasser getrennt, mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther hierauf abdestilliert. Mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung geschüttelt, tritt sofortige Entfärbung derselben ein, woraus hervorgeht, daß das Öl eine ungesättigte Verbindung ist. Eine ausgeführte Brombestimmung ergab für

0,4030 gr angewandte Substanz 0,3928 gr AgBr = 41,4% Brom.

Berechnet für $C_{10}H_{15}Br$ = 37,21% Brom.

Es liegt also in der analysierten Substanz anscheinend ein ungesättigtes Monobrompinanderivat vor.